

Universidad Carlos III de Madrid

Escuela Politécnica Superior
Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química



Proyecto Fin de Carrera
INGENIERÍA INDUSTRIAL

Estudio de conservación y adaptabilidad de un electrolito polimérico de base agar empleado en medidas electroquímicas

Autora:	Elena Mora Serrano
Directoras:	Gleidys Monrrabal Marquez
	Susana Guzmán Fernández

Octubre de 2016



Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que han hecho posible este momento.

En primer lugar a Asun por ofrecerme este proyecto. A Susana y a Gleidys por guiarme y ayudarme durante todo el proceso.

A todos los buenos profesores que he tenido la suerte de conocer durante la carrera: Jose Fernández, Carol, Fran, Rosa...

A todos los amigos que han hecho los años de estudio más llevaderos: Coral, Dani, Lolo, y en especial a Maru por todas esas horas de biblioteca juntas. A mis compañeras de especialidad: Andrea que además ha sido un gran apoyo en este proyecto, Nuria, Sara y Alba. Y muchos más que en un momento u otro han sido parte de mi vida.

A todos mis amigos de fuera de la universidad que han estado ahí durante estos años, gracias a: Ali, Isa, Jorge, Koki, Héctor, Marta, Iri, Nuria y otros muchos que han hecho que estos años hayan sido menos duros y más divertidos.

A mis compañeras de equipo que durante estos tres últimos años me han servido de desahogo físico y mental tanto dentro como fuera del campo.

Gracias a mi familia, en especial a mis padres, mi abuela y mi hermano ya que nada hubiera sido posible sin ellos.

A todos vosotros, gracias.



Elena Mora Serrano. PROYECTO FIN DE CARRERA



Índice general

Abstract	7
Resumen	9
Índice de figuras	11
Índice de tablas	13
1. Introducción	15
2. Objetivos	18
3. Fundamento teórico	20
3.1. Fundamentos y clasificación de los distintos procesos de corrosión	20
3.2. Corrosión electroquímica	21
3.3. Corrosión en resquicio	23
3.4. Dispositivos electroquímicos para evaluar la corrosión	24
3.5. Electrolitos poliméricos.....	27
3.6. Fundamentos del agar	29
4. Procedimiento experimental	32
4.1. Materiales y reactivos.....	32
4.2. Procedimiento experimental.....	33
4.2.1 Preparación del electrolito	33
4.2.2. Medida de pH	33
4.2.3. Control de ganancia y pérdida de masa	34
4.2.4. Determinación de la composición del acero inoxidable.....	34
4.2.5. Adaptación del material en superficies irregulares o complejas.....	34
4.2.6. Medidas electroquímicas	35
5. Resultados y discusión	38
5.1. Control del pH.....	38
5.2. Control de ganancia y pérdida de masa	39
5.3. Estudio de la Composición del acero	41
5.4. Adaptación del material a superficies irregulares o complejas	42
5.5. Medidas electroquímicas	45
6. Conclusiones	52
7. Líneas de trabajo futuro	54
8. Referencias.....	56



Elena Mora Serrano. PROYECTO FIN DE CARRERA



Abstract

Electrochemical techniques are widely used to detect and prevent the corrosion processes in metallic structures exposed to corrosive environments, in order to reduce economic losses resulting from this phenomenon. Devices such as flat cell or cell Avesta using liquid electrolytes are two of the most common ways used for corrosion studies. However, these methods present geometrical problems as there is a risk of corrosion chink, and the samples present difficulties in live performing or studying pieces with folds or irregularities on their surface.

In this project, a gel electrolyte has been studied as an alternative to conventional liquid electrolytes, to evaluate the behavior of metal surfaces with complex geometry against corrosion. Gels were made with different levels of agar, glycerol and 0,5% NaCl. As a result, their influence on the pH, conservation, adaptability to different angles and wettability on the metal surface were determined, so as the corrosion potential stability.

To evaluate the conservation of the electrolyte under controlled humidity and temperature conditions, it has been carried out daily monitoring of the mass gain or loss of each composition. Adaptability and wettability on the surface were characterized by images using surfaces with complex angles. The corrosion potential is registered in each case for different curing times.

Key words: corrosion, polymer gel electrolyte, agar, stainless steel, corrosion potential, conservation, adaptability.



Elena Mora Serrano. PROYECTO FIN DE CARRERA



Resumen

El estudio de la corrosión es indispensable a la hora de prevenir y controlar el comportamiento de estructuras expuestas a ambientes oxidantes para disminuir las pérdidas económicas derivadas de este fenómeno. Las medidas electroquímicas son un recurso muy empleado para el estudio del comportamiento de materiales a un medio corrosivo encontrándose entre los dispositivos más habituales la celda plana o la celda Avesta. Sin embargo, estos dispositivos al emplear un electrolito líquido y debido a la geometría del montaje de las probetas, presentan riesgo de que aparezca corrosión por resquicio, y en ambos casos, los requerimientos de forma de las piezas a estudiar derivan en que existan dificultades a la hora de realizar ensayos “in situ” o de estudiar superficies con pliegues o irregularidades.

En este proyecto, se ha estudiado un electrolito gel como alternativa al electrolito acuoso convencional para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de superficies metálicas de geometría compleja. Se han fabricado geles con diferentes concentraciones de agar, glicerol y 0,5 % NaCl y se ha determinado su influencia en el pH, conservación, adaptabilidad a diferentes ángulos y mojabilidad sobre la superficie metálica y, por último, la estabilización del potencial de corrosión.

Para evaluar la conservación del electrolito en condiciones controladas de humedad y temperatura se ha realizado un seguimiento diario de la ganancia o pérdida de masa experimentada para cada composición. La adaptabilidad y mojabilidad sobre la superficie se han caracterizado a través de imágenes tomadas empleando probetas con ángulos complejos. El potencial de corrosión se ha registrado en cada caso para diferentes tiempos de curado.

Palabras clave: Corrosión, electrolito polimérico, gel, agar, acero inoxidable, potencial de corrosión, adaptabilidad, conservación.



Elena Mora Serrano. PROYECTO FIN DE CARRERA

Índice de figuras

Figura 3.1. Ejemplo de un proceso de corrosión electroquímica del hierro.

Figura 3.2. Esquema del mecanismo de corrosión en resquicio.

Figura 3.3. Configuración de celda plana para su conexión con un potencióstato.

Figura 3.4. Configuración de una celda Avesta.

Figura 3.5. Fórmula del agar.

Figura 4.1. Ángulos empleados para el análisis de adaptabilidad.

Figura 4.2. Montaje del ensayo en circuito abierto del electrolito.

Figura 5.1. pH de cada una de las composiciones.

Figura 5.2. Porcentaje de masa ganada por el electrolito.

Figura 5.3. Evolución diaria acumulada de la masa ganada por el electrolito.

Figura 5.4. Composición 0%glicerol+1%agar+0,5%NaCl a 136°.

Figura 5.5. Composición 0%glicerol+1%agar+0,5%NaCl a 123°.

Figura 5.6. Composición 0%glicerol+1%agar+0,5%NaCl a 115°.

Figura 5.7. Composición 70%glicerol+0,5%agar+0,5%NaCl a 107°.

Figura 5.8. Monitorización del potencial de corrosión tras 1h de curado.

Figura 5.9. Monitorización del potencial empleando un electrolito líquido con 0,5%NaCl, mediante celda plana.

Figura 5.10. Monitorización del potencial de corrosión tras 24h de curado.

Figura 5.11. Monitorización del potencial de corrosión tras 168h de curado.

Figura 5.12. Resumen de los potenciales de corrosión para las composiciones de electrolito estudiado.



Elena Mora Serrano. PROYECTO FIN DE CARRERA



Índice de tablas

Tabla 4.1. Composición (% en peso) de los electrolitos estudiados.

Tabla 4.2. Tiempo de curado para las diferentes técnicas de caracterización.

Tabla 4.3. Composición del acero.

Tabla 5.1 Tabla resumen de la adaptabilidad de las diferentes composiciones.



Elena Mora Serrano. PROYECTO FIN DE CARRERA



1. Introducción

La corrosión puede definirse como la reacción química o electroquímica de un metal con el medio que lo rodea con el consiguiente deterioro de sus propiedades. La reacción básica de corrosión consiste en el tránsito del metal o aleación de su forma elemental a la forma iónica o combinada, de acuerdo con la ecuación 1.1:



Ecuación 1.1.

El proceso de corrosión es natural y espontáneo y se ve favorecido por las características del entorno.

Las pérdidas económicas debidas a la corrosión son de gran relevancia en la sociedad. Estas pueden clasificarse en directas e indirectas. Las directas son aquellas que se relacionan con la reposición de la estructura afectada mientras que las indirectas son aquellas que afectan al diseño de la estructura, fallos de la misma o su duración en servicio. El desarrollo de la industria hace que las pérdidas aumenten debido a la agresividad de las atmósferas y las severas condiciones a las que se someten los materiales favoreciendo la implementación de procesos en condiciones más críticas [1].

Para hacer frente a la corrosión, debe partirse del punto de vista de la prevención y control del proceso, de esta manera, puede preverse un fallo y la disminución de las pérdidas económicas resultará más sencilla.

Existen diferentes clasificaciones para los mecanismos de corrosión, el más importante desde el punto de vista científico, es la clasificación según el tipo de mecanismo que distingue entre corrosión electroquímica y corrosión directa.

La corrosión electroquímica presenta un mayor problema en términos de pérdidas económicas, puesto que es más difícil de controlar y prevenir que la corrosión directa debido a su dependencia del medio que actúe como electrolito. Por eso, las técnicas electroquímicas para evaluar el comportamiento de metales frente a este tipo de corrosión son fundamentales para el diseño de estructuras.



Existen distintos dispositivos que permiten evaluar la corrosión, uno de los más empleados es la denominada celda plana. Este método, permite ensayar muestras de metal que entran en contacto con el electrolito líquido y donde se produce la aparición de resquicios entre la junta de teflón empleada para delimitar el área a ensayar y la muestra. Es en estas zonas donde existe riesgo de corrosión en resquicio, que aparece en uniones, zonas de solape y regiones mal aireadas pobres en oxígeno que favorecen la formación de pilas de aireación diferencial originadas por la concentración del medio corrosivo, lo que produce resultados erróneos en los ensayos.

Para solventar este problema, el uso de la celda Avesta para su uso en ensayos electroquímicos, evita la formación de un ambiente agresivo dentro del resquicio que forma la muestra con la geometría de la celda mediante el reemplazo continuo de la solución agresiva que se concentra en el resquicio por agua destilada.

Sin embargo, estos dispositivos empleados, presentan ciertas limitaciones en términos de portabilidad y versatilidad ya que se hace totalmente necesario obtener una sección del material que quiera ensayarse, haciendo que no sea posible para ninguno de los dos casos, la realización de ensayos directamente sobre una pieza en servicio. En la búsqueda por desarrollar un dispositivo que permita realizar medidas en superficies irregulares, de bajo coste y con posibilidades de portabilidad, ha comenzado a estudiarse el uso de electrolitos poliméricos semi-sólidos en estado gel, en orden de obtener los mismos resultados que con un electrolito líquido convencional pero con las ventajas que no se consiguen con los dispositivos existentes [2].

Los electrolitos poliméricos (EP) consisten en una sal disuelta en una solución sólida iónicamente conductora formada por una matriz polimérica [3]. La matriz puede estar formada por un polímero natural o sintético. El uso de estos últimos presenta como principal problema su dificultosa síntesis, alto coste y problemas de seguridad, por lo que se han comenzado a desarrollar EP de matriz orgánica, más económicas y más versátiles [4]. La mayoría de estas matrices orgánicas están basadas en polisacáridos como el agar [3]. El uso de geles de agar ha sido objeto de estudio para su uso en electrolitos semisólidos [4][3] especialmente en su uso para ensayos in-situ [2].

En este trabajo, los EP con agar como matriz polimérica, se han preparado con adición de cloruro sódico (NaCl) para asegurar la conducción iónica [4], y glicerol como plastificante para implementar la conductividad eléctrica del electrolito [3], y aportarle, la plasticidad requerida para su adaptación a superficies irregulares y complejas.

Elena Mora Serrano. PROYECTO FIN DE CARRERA





2. Objetivos

El objetivo de la siguiente investigación es el estudio de un electrolito en forma de gel en términos de conservación, envejecimiento y mojabilidad sobre una superficie metálica. Este electrolito surge como alternativa al electrolito líquido empleado tradicionalmente en medidas electroquímicas.

Para cumplir el objetivo principal de implementación del nuevo electrolito gel, es necesario que cumpla con los siguientes requisitos:

- Amoldabilidad a superficies metálicas de geometría compleja.
- Buena mojabilidad.
- Estabilidad durante la realización de los ensayos electroquímicos.
- Facilidad para realizar medidas in-situ en estructuras y componentes.
- Un pH adecuado para ensayos electroquímicos de corrosión.

Elena Mora Serrano. PROYECTO FIN DE CARRERA





3. Fundamento teórico

3.1. Fundamentos y clasificación de los distintos procesos de corrosión

Es posible clasificar los procesos de corrosión recurriendo a criterios muy variados. Por la morfología de ataque, por el medio que lo produce o por las condiciones físicas que lo motivan. Se comentará la primera de ellas así como aquella que diferencia los distintos procesos de corrosión en función del mecanismo a través del cual se producen [1].

- Clasificación según la morfología de ataque:
 - a) Corrosión uniforme: El ataque se extiende, de forma homogénea, sobre toda la superficie metálica, y por tanto, la penetración media es aproximadamente la misma en todos los puntos.
 - b) Corrosión en placas o selectiva: El ataque no se distribuye de forma homogénea, localizándose, en determinadas zonas de la superficie metálica. Uno de los casos más característicos en que se da esta forma de corrosión es en aleaciones que presentan distintas fases con diferentes contenidos en los diversos metales que las constituyen o con diferente estructura cristalina.
 - c) Corrosión por picadura: El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie, afectando a un porcentaje pequeño de esta, propagándose hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan con rapidez.
 - d) Corrosión en resquicio: Se presenta en uniones, intersticios, zonas de solape, zonas roscadas y en aquellas regiones mal aireadas o en las cuales la renovación del medio corrosivo está condicionada por mecanismos de difusión.
 - e) Corrosión intergranular: El ataque se localiza en los límites de grano del material metálico. Como consecuencia, se pierde la coherencia entre granos y el material reduce significativamente los valores de sus constantes mecánicas habituales.
 - f) Corrosión bajo tensión: Se da cuando el metal está sometida a tensión mecánica, y se encuentra en contacto con un medio agresivo que suele ser específico para cada material.



- Clasificación según el mecanismo:
 - a) Corrosión electroquímica: La corrosión electroquímica, es el caso más común de degradación de materiales metálicos. Su característica básica, es que se desarrolla en presencia de un electrolito (generalmente un líquido) que hace la función de cerrar el circuito mediante el transporte de carga por parte de los iones.
 - b) Corrosión directa: También se conoce como corrosión seca o corrosión a alta temperatura, pues su característica principal es que se produce en ausencia de un electrolito. Se da fundamentalmente cuando el material metálico opera a alta temperatura y no existe la posibilidad de que aparezca una película de humedad sobre la superficie metálica, de esta manera, la circulación de electrones e iones tiene lugar a través de la película de óxido. La selección de materiales resistentes a este tipo de corrosión trata de buscar aquellos materiales cuya capa de óxido es protectora.

3.2. Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica ocurre cuando un metal entra en contacto con medios de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas o la simple humedad de la atmósfera o de los suelos [1].

La unión eléctrica entre dos metales distintos sumergidos en una solución conductora, genera una corriente eléctrica debido a la diferencia entre los potenciales electroquímicos de ambos metales. El paso de la carga a través del electrolito consiste en el movimiento de aniones y cationes que la transportan hacia el ánodo y el cátodo respectivamente.

Existen dos procesos característicos presentes en toda reacción electroquímica: el proceso anódico, que provoca la oxidación del metal; y el proceso catódico, que produce la reducción del agente oxidante presente en el medio corrosivo. Estos procesos se verifican simultáneamente y a la misma velocidad en toda la superficie del metal, localizándose sobre las regiones de comportamiento anódico [1]. Las semirreacciones parciales producto del proceso de corrosión pueden formularse como sigue [Ecuación 3.1] [Ecuación 3.2] [Ecuación 3.3]:



La Ecuación 3.1 representa el proceso parcial anódico de oxidación. Las reacciones correspondientes a las ecuaciones 3.2 y 3.3. representan el proceso parcial catódico y son necesarias para mantener la electroneutralidad de la materia, consumiendo los electrones liberados en la primera reacción [Ecuación 3.1].

El sistema formado por los dos metales y el electrolito que intervienen en el proceso de corrosión electroquímica, se denomina celda electroquímica, donde los metales actuarán como electrodos y la corriente que fluya entre ellos se denominará corriente de corrosión. Sin embargo, también es posible que estas celdas se formen en la superficie de un mismo y único metal por pequeñas diferencias de composición química [5].

Como se observa en la Figura 3.1., en cada celda una zona tiene un potencial eléctrico mayor que la otra y esa diferencia genera una corriente de corrosión. Cuanto mayor sea esa diferencia de potencial, mayor será la corriente y mayor resultará la corrosión [5].

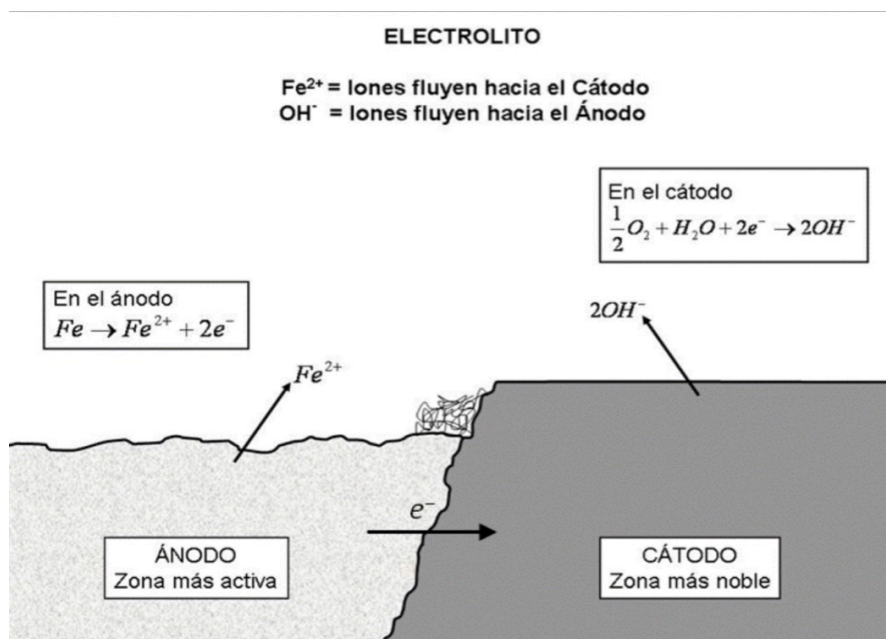


Figura 3.1. Ejemplo de un proceso de corrosión electroquímica del hierro



Visto el proceso característico de la corrosión electroquímica, se puede establecer las siguientes características básicas de un proceso de corrosión electroquímica [1]:

- Se da en presencia de un electrolito a través del cual se cierra el circuito mediante el transporte de carga por parte de los iones.
- Suele darse a temperaturas moderadas.
- La circulación de electrones se produce desde el ánodo hasta el cátodo a través del propio metal.

Como se ha visto, los fenómenos de corrosión implican reacciones redox [6]. Este tipo de procesos, al conllevar un movimiento de cargas eléctricas, permiten que el estudio de los procesos de corrosión pueda abordarse mediante distintas técnicas electroquímicas para evaluar los parámetros eléctricos asociados a esos procesos de transporte de cargas.

Un problema que presentan los dispositivos empleados para el estudio de medidas electroquímicas debido a la geometría de la sujeción entre el dispositivo y la muestra, es la corrosión en resquicio.

3.3. Corrosión en resquicio

La corrosión en resquicio, es un fenómeno que aparece debido a causas geométricas entre componentes metálicos y metal-no metal, haciendo que el comportamiento frente a la corrosión del sistema se vea afectado.

La forma que adopta este tipo de corrosión es función de la susceptibilidad de la aleación y de la agresividad de la disolución en su contacto; mientras que el grado de ataque dependerá de la geometría del resquicio, de sus dimensiones y la diferencia de potencial establecida entre un material y otro. En el caso de aleaciones pasivables como los aceros inoxidable, hay una mayor tendencia a sufrir corrosión en resquicio que en el caso de las aleaciones que tienen un comportamiento activo.

La aparición y el progreso de este fenómeno de corrosión, consiste en la generación de medios localizados distintos en composición al medio en contacto con el material. En el resquicio, se reduce e incluso se llega a consumir el oxígeno, mientras que las zonas aireadas de la superficie expuesta se convierten en zonas catódicas, formándose así una pila de aireación diferencial.

Desde el punto de vista del mecanismo, en aleaciones pasivables, se produce una liberación de iones metálicos. La entrada del catión en el electrolito localizado en el resquicio genera una acidificación en la fisura consecuencia de reacciones de hidrólisis.

Como consecuencia del exceso de carga positiva, los iones cloruro migran desde el exterior hacia el interior de la grieta, donde se concentran. Cuando dicha concentración es suficientemente alta como para romper la capa pasiva, da comienzo la corrosión por resquicio, como puede observarse en la figura 3.2. [1]:

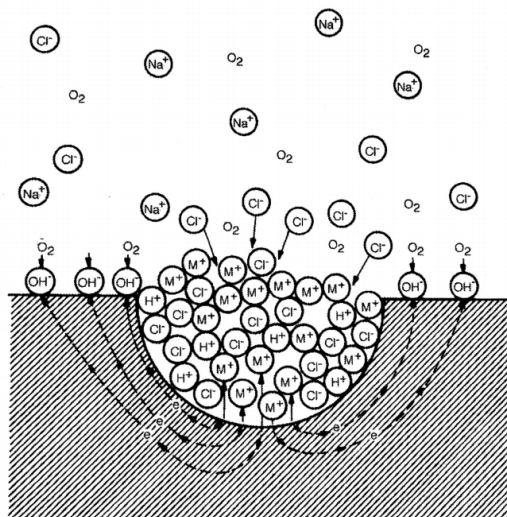


Figura 3.2. Esquema del mecanismo de corrosión en resquicio

La geometría del resquicio es en la mayoría de las ocasiones el factor que gobierna el comportamiento de esa zona a este tipo de corrosión. Una disminución de la abertura del resquicio acelera el inicio del ataque y aumenta el riesgo de que este se produzca.

Este tipo de corrosión, es un problema en las técnicas convencionales de evaluación de la corrosión mediante métodos electroquímicos, debido a la existencia de resquicios entre la geometría de la celda de ensayo y la muestra. Evitar este problema ha sido y es objeto de investigación, para asegurar la fiabilidad de los ensayos, por ejemplo la celda Avesta ha sido desarrollada para eliminar este problema.

3.4. Dispositivos electroquímicos para evaluar la corrosión

Uno de los aspectos más importantes para combatir la corrosión consiste en reconocer el problema y tratar de controlarlo de manera que se eviten daños mayores. Para ello, disponer de una serie de técnicas electroquímicas en el laboratorio que permitan el estudio y simulación de ambientes corrosivos es de vital importancia para combatir el problema de la corrosión.

Para realizar estas medidas se emplean celdas electroquímicas en las que el electrodo de estudio, se encuentra en contacto con un electrolito líquido que actúa como medio corrosivo, de manera que se consiga que el área de contacto del material con el medio sea constante y controlada. Para poder deducir el valor de potencial del electrodo que se desea medir, es necesario que se compare con un electrodo de referencia que también se encuentra sumergido en el electrolito. Para cerrar el circuito, se emplea un contra electrodo que también se encuentra en contacto con el medio.

La celda plana [Figura 3.3], es una herramienta muy empleada para el estudio de corrosión de muestras metálicas. Está especialmente diseñada para muestras planas evitando la necesidad de emplear electrodos que requieran una geometría complicada. Se trata de un dispositivo en general muy versátil que permite una gran variedad de configuraciones de ensayo tanto en cuanto al electrolito, como a los electrodos requeridos [7].

Sin embargo, la geometría de la celda hace inevitable la presencia de un resquicio entre la probeta a estudio y la sujeción que la mantiene en contacto con la disolución, lo que da lugar a que aparezca corrosión localizada durante la ejecución del ensayo.

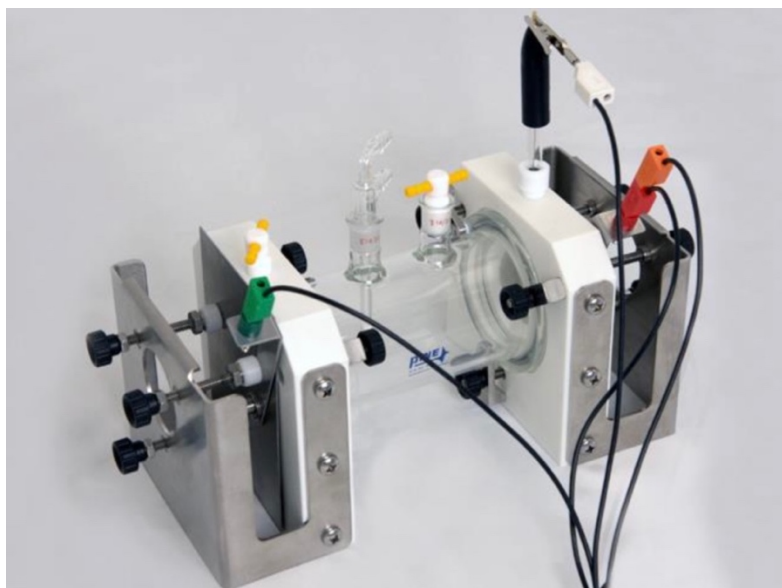


Figura 3.3. Configuración de celda plana para su conexión con un potencióstato

Puesto que es muy difícil evitar la formación de resquicios, como alternativa a este método, existe la denominada celda Avesta [Figura 3.4.] para eliminar el riesgo de corrosión por resquicio [8].

La filosofía de la celda Avesta se basa en eliminar la solución agresiva del resquicio reemplazándola continuamente por agua destilada que se suministra desde el exterior hacia el interior de la celda [8].

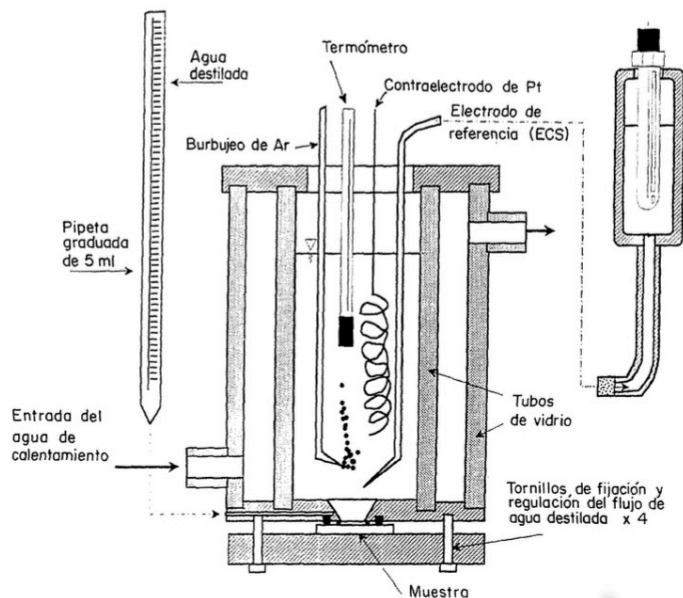


Figura 3.4. Configuración de una celda Avesta

La principal limitación que presentan ambas celdas es que debido a su sencillez, solo se pueden emplear en piezas planas y no permiten el estudio de piezas de geometría compleja, con pliegues y soldaduras o expuestas a la intemperie como puede ser el caso de monumentos en los que se ha formado una pátina a lo largo de los años y que es difícil de recrear en el laboratorio [9].

En los últimos años, se ha estudiado y desarrollado un tipo de electrolito alternativo a los líquidos empleados en los ensayos convencionales basado en el concepto de los electrolitos poliméricos [4], en concreto aquellos con una matriz orgánica de agar [3]. Se trata de simular el medio corrosivo en un gel que permitiría realizar los mismos ensayos que las celdas convencionales con las ventajas de adaptación, portabilidad y ensayos in situ [2].

El uso para ensayos electroquímicos encontrados en la bibliografía [2] se basan en la reproducción de una celda de tres electrodos mediante el uso de electrolitos poliméricos de base agar. Estos electrolitos han sido probados para medidas en esculturas de bronce, comprobándose que se obtienen resultados equivalentes frente a una celda convencional [9].



3.5. Electrolitos poliméricos

Un electrolito polimérico puede definirse como un material compuesto por un sistema supramolecular dopado con iones proporcionándole una conducción iónica significativa [10]. En estudios previos, electrolitos gelificados han sido empleados para estudios de corrosión, por ejemplo, Newton y Sykes emplearon gel de agar para inmovilizar soluciones alcalinas de cloro, como análogo de una solución porosa en cemento [2].

Para conseguir el comportamiento conductor del electrolito, el componente más importante a tener en cuenta es el empleo de una sal que se disolverá en la matriz polimérica para conseguir la conductividad iónica deseada. La sal que se ha empleado en el estudio de este proyecto, ha sido NaCl, que no solo aporta conductividad, sino que además dota al medio de la agresividad necesaria para atacar a aleaciones pasivas como el acero 304 empleado en este proyecto. Para otros usos del electrolito polimérico, pueden emplearse diferentes sales que aporten este componente conductor [2].

A la hora de estudiar los EP y su aplicación, existen diferentes tipos de matrices que pueden funcionar como huésped de los iones que aportarán las propiedades conductoras. Estos sistemas pueden partir de polímeros sintéticos o biopolímeros. Polímeros como polietileno o polipropileno entre otros, se han desarrollado como matrices para EP; sin embargo, su uso es complicado, debido a su dificultosa síntesis, alto coste y problemas de seguridad [4].

Otro problema que presenta el empleo de matrices sintéticas, es que la composición de los electrolitos comerciales no puede ser seleccionada para probar la resistencia de un metal para medios específicos, y a la hora de hacer estudios de corrosión, replicar el pH del medio en el electrolito juega un papel clave en el proceso [9], ya las condiciones de pH y potencial pueden provocar la formación de productos sólidos oxidados que pueden influir de manera relevante sobre la cinética de corrosión al formar películas más o menos protectoras [1], por lo que se debe tener muy en cuenta para el diseño del electrolito en términos de su aplicación en ensayos electroquímicos de corrosión.

Debido a estos inconvenientes, se ha prestado más atención al empleo de biopolímeros para su uso como matriz en electrolitos poliméricos, debido a su abundancia en la naturaleza, su facilidad de obtención y procesado, su bajo coste con respecto a los polímeros sintéticos [4], su naturaleza inocua para las personas y que son biodegradables [2]. Uno de los tipos de biopolímeros aptos para su aplicación en EP son los polisacáridos como el Bacto agar, que destaca por su alto grado de pureza haciéndolo más valioso para su uso en electrolitos [4].



En un proceso de corrosión electroquímica, la reacción de reducción de protones no presenta fenómenos de polarización de difusión ni de resistencia. A medida que crece la concentración de protones, aumenta el potencial del circuito abierto para la reacción de reducción, en consecuencia, la intensidad de corrosión aumentaría al disminuir el pH del electrolito en contacto con el metal [1]. Debido a esto, es necesario controlar el pH del electrolito de tal manera que mantenga el equilibrio entre permitir corrosión en el metal pero que no sea demasiado ácido que se produzca la pasivación del material a ensayar.

Otra limitación que presentan los EP es su baja conductividad a la hora de realizar medidas en sistemas de baja frecuencia, además, se han encontrado diferencias significativas al realizar este tipo de ensayos en celdas convencionales [2].

La conductividad iónica en un EP necesita del movimiento segmental de una cadena polimérica que está constantemente creando un volumen libre dentro del cual se produce la migración de los iones, lo que les permite propagarse. En este sistema, es necesario que la población de iones sea grande para evitar problemas de migración y resistencia óhmica. Esta baja conductividad, también se ve afectada por la tendencia a la cristalización que presentan las matrices poliméricas, y que constituye un impedimento para el fenómeno de conducción iónica.

Para hacer frente a esta limitación, es posible preparar una matriz modificada a través de una reacción con cadenas cortas o oligómeros, de tal manera que el orden local se vea disminuido y la tendencia a la cristalización sea eliminada. Estas modificaciones han sido estudiadas y el trabajo se ha dirigido hacia el empleo de biopolímeros modificados con glicerol como plastificante para su uso como electrolitos poliméricos [11].

En la bibliografía se puede encontrar el uso de estas modificaciones en electrolitos usados para medidas de corrosión [2] [9] y también como EP en forma de film [3], presentando resultados muy positivos.

Debido a su versatilidad, los EP están siendo objeto de uso y estudio en diversas aplicaciones:

- Se ha estudiado el uso de electrolitos poliméricos de base agar para su aplicación en celdas de combustible, debido a su bajo coste y su alto grado ecológico. Se ha demostrado que el uso de estos electrolitos incluso mejora el comportamiento de la celda convencional de electrodos de Nafion, debido principalmente a la retención de agua característica del agar [12]
- Otros estudios de aplicaciones para EP se basan en el uso de electrolitos de base agar como films compactos para estaciones de carga. Se han comparado el comportamiento electroquímico de EP de agar en comparación con films de polianilina sinterizados de manera convencional [13].

Estos estudios junto con el caso estudiado en este proyecto se centran en el empleo de agar como matriz base del electrolito debido a que se trata de una sustancia inocua y fácil de manipular, ecológica y versátil. Además el gel de agar es fácil de formar y de limpiar tras su uso y sus propiedades pueden controlarse dependiendo de la cantidad de solvente empleado en su preparación [13].

3.6. Fundamentos del agar

En este proyecto se ha centrado la atención en el uso de los electrolitos poliméricos con base agar para medidas electroquímicas de corrosión basándose en estudios previos en los que se han realizado medidas in-situ de monumentos mediante el uso de EP [9].

El agar es un polisacárido extraído a partir de ciertas especies de algas rojas muy usado en farmacia, comida y biomateriales por sus propiedades como formador de gel, termoplástico [14], biocompatible y biodegradable [15].

El uso del agar es muy amplio dependiendo de sus propiedades. En la industria alimentaria, es utilizado como aditivo y gelificante para aislar los alimentos frente al contacto con el metal de las latas de conservas.

En otros ámbitos técnicos, es empleado para mejorar los recubrimientos metálicos en objetos fabricados con plomo o zinc; en la industria papelera ofrece propiedades impermeabilizantes al papel y en la industria textil se utiliza para dar consistencia y rigidez a los tejidos; en la industria microbiológica es utilizado como base para los medios de cultivo [16]. En medicina se ha estudiado recientemente su uso para imitar músculos cardíacos [17].

El agar está compuesto por dos fracciones, agarosa y agarpectina, ambas desarrolladas a partir de repeticiones de unidades de galactosa [Figura 3.5] [18]. Es soluble en agua [19], y presenta un punto de gelificación en torno a los 40°C y un punto de fusión de 90°C.

En una solución de agar, el mecanismo de paso de sólido a gel pasa de un sistema desordenado a una doble hélice cuando la solución de agar comienza a enfriarse, una vez formada esta doble hélice se genera el gel final [15]

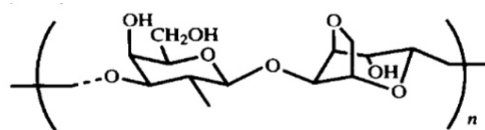


Figura 3.5. Fórmula del agar



Como gel hidrocólicoide, el agar presenta una propiedad característica denominada sinéresis, que consiste en la liberación de solvente cuando se ha formado el gel. Este comportamiento se ha estudiado en el uso de otros geles en medicina de tal manera que permite la autolubricación del material [17].

Para el caso de los electrolitos poliméricos, es interesante estudiar este comportamiento debido a que, de manera controlada, permitiría un mejor contacto entre el electrolito y la superficie a ensayar ya que el área de contacto aumentaría. Por otro lado, un exceso de liberación de solvente, puede provocar una degradación que si es muy severa generaría problemas en su manipulación.

La sinéresis se debe al envejecimiento derivado en la liberación de agua. Este fenómeno está atribuido a la contracción de la red polimérica debido a una lenta aglomeración de las hélices que aumenta debido a la presión externa y condiciones de humedad. La mejor manera de medir la sinéresis de manera cuantitativa, es llevando el control del peso de solvente cedido por el gel [20].

Para su uso como electrolito, favorecer la conducción iónica del gel de agar es un aspecto prioritario para su correcta aplicación. Para ello es necesaria la presencia de algún tipo de sal iónica como el cloruro sódico NaCl, y un plastificante que no solo evite la cristalización del gel, si no que aporte al electrolito unas mejores propiedades de adaptabilidad y mojabilidad sobre superficies, como por ejemplo el glicerol.

En la literatura pueden encontrarse estudios sobre geles para uso de electrolitos en los que se ha empleado glicerol como plastificante [11][3][21]. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que para una alta concentración en plastificante se puede producir una separación de fases, puesto que el glicerol modifica el nivel de ligado de los entrecruzamientos al evitar la cristalización del gel, el tamaño de la matriz aumenta, y se produce una separación molecular [22]. Por otro lado una baja concentración en plastificante, provocaría que el electrolito obtenido no tuviera la capacidad necesaria para adaptarse a superficies irregulares por su rigidez, comportamiento que va a estudiarse más adelante en este proyecto.

Elena Mora Serrano. PROYECTO FIN DE CARRERA





4. Procedimiento experimental

En este capítulo se describirán los materiales y las técnicas de caracterización empleados en el proyecto.

4.1. Materiales y reactivos

El material metálico empleado para el estudio de las diferentes técnicas descritas a continuación es acero inoxidable AISI 304. Para asegurar la homogeneidad de las superficies para todas las medidas, las probetas del mismo se han desbastado con una lija hasta grado 600 y posteriormente, se han limpiado mediante ultrasonidos para obtener una superficie homogénea.

El nuevo electrolito semisólido, como se ha mencionado anteriormente se prepara a partir de varios componentes, cuyas características técnicas se muestran seguidamente:

- **Agar:** Agar técnico CULTIMED (Panreac, Fuerza del gel al 1,5% (método Nikan) 700-1100 g/cm²).
- **Glicerol:** Glicerol técnico (AppliChem Panreac)
- **NaCl:** Cloruro Sódico puro, Pharma Grade (AppliChem Panreac)

Para estudiar el efecto de la composición sobre las propiedades mecánicas y electroquímicas, se emplean cuatro composiciones diferentes manteniendo constante para todas ellas la del NaCl (0,5%) y variado la de glicerol y agar, como se muestran en la [Tabla 4.1.]

Tabla 4.1. Composiciones (% en peso) de los electrolitos estudiados

%Agar	%Glicerol
0,5	20
	50
	70
1	0

4.2. Procedimiento experimental

A continuación se describe el método de fabricación del electrolito, así como los ensayos empleados para caracterizar el mismo en función de los objetivos planteados al inicio de la investigación.

4.2.1 Preparación del electrolito

Los componentes se calientan en un matraz durante 10 min, manteniendo la agitación para favorecer la homogeneidad hasta alcanzar 90°C tras los cuales es necesario que esta temperatura permanezca constante durante 10 min más, para lo que se emplea un baño de silicona.

Una vez retirado el matraz de la fuente de calor, se deja enfriar durante 30 min. Posteriormente, se echa el electrolito líquido en moldes de área 5,26 cm² que asemejan las celdas en las que se trabajara en condiciones reales, y se deja curar en un desecador con agua a temperatura ambiente manteniendo unas condiciones controladas de 20±5°C y 80±10%HR aproximadamente según los tiempos reflejados en la [Tabla 4.2.]

Una vez se obtiene la mezcla, es necesario el curado del electrolito. Los tiempos de curado serán, desde 1h a 168h dependiendo del ensayo a realizar. En la siguiente tabla queda reflejado el resumen de las horas de curado para los diferentes métodos de caracterización [Tabla 4.2.]:

Tabla 4.2. Tiempo de curado para las diferentes técnicas de caracterización

Tipo de ensayo	Tiempo de curado (en horas)
Medida de pH	De inmediato al verter en los moldes de curado
Control de pérdida y ganancia de masa	1, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168
Adaptación del gel	1
Medidas electroquímicas	1, 24 y 168

4.2.2. Medida de pH

Es necesario controlar como varía el pH del electrolito con la adición de concentración en glicerol para un mismo porcentaje de agar, y lo que ocurre con el pH para un aumento del agar en ausencia de glicerol, ya que el pH del medio influye sobre la monitorización del potencial de corrosión a circuito abierto e influye sobre el valor del potencial de corrosión (E_{corr}).



Se emplea un pH-metro para medir el pH de los electrolitos, cuando estos se encuentran semi-gelificados a unas temperaturas de entre 28°C y 25°C. El sensor se introduce en el electrolito y una vez el pH se ha estabilizado, se anota.

4.2.3. Control de ganancia y pérdida de masa

Una vez obtenido el electrolito por el método descrito en el apartado anterior, se controla el peso del material para determinar la ganancia o pérdida de agua diaria a lo largo de una semana.

Comenzando con 1h de curado, se toman medidas cada 24h durante los 7 días siguientes al primer control [Tabla 4.2], pesando cada una de las probetas en una balanza y anotando sus pesos correspondientes.

Al finalizar el seguimiento, se obtiene: peso total (en gramos) ganado o perdido por el electrolito [ecuación 4.1], porcentaje de la variación de masa [Ecuación 4.2] y la evolución de la pérdida o ganancia de masa diaria.

$$\text{Variación de masa total (g)} = \text{Masa final (g)} - \text{Masa inicial (g)} \quad \text{Ecuación 4.1.}$$

$$\% \text{ Variación de masa total} = \frac{\text{Masa final} - \text{Masa inicial}}{\text{Masa inicial}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 4.2.}$$

4.2.4. Determinación de la composición del acero inoxidable

Para determinar la composición del acero utilizado en las medidas electroquímicas y de adaptación, se mide por FRX empleando un equipo SPECTRO XEPOS. Las cantidades de carbono y azufre se obtienen mediante analizador LECO CS 200 y las de nitrógeno y oxígeno en el LECO TC 500.

La composición resultante es la que queda reflejada en la [Tabla 4.3.]

Tabla 4.3. Composición del acero

Elemento	Si	P	Ti	V	Cr	Mn	Ca	Ni	Mo	C	S	N	O
304	0,303	0,025	0,007	0,07	18,66	1,817	0,315	8,065	0,186	0,043	0,005	0,048	0,001

4.2.5. Adaptación del material en superficies irregulares o complejas

Para evaluar la mojabilidad del electrolito, es decir, cómo se adapta el nuevo electrolito a la superficie del metal estudiado, se realiza un estudio mediante análisis de imágenes tomadas con una cámara digital, empleando las celdas que se utilizan para los ensayos in-situ [Figura 3.3].

Para evaluar la adaptabilidad, la celda se sujeta con unas pinzas de manera que el gel toque la superficie de estudio, y obligando sin que llegue a romperse, a que el electrolito abarque la totalidad del ángulo de estudio.

Así, para las diferentes composiciones, se evalúa la facilidad de adaptación bajo la presión ejercida, observando además la degradación o rotura que pudieran presentar los electrolitos para conseguir adaptarse a las diferentes irregularidades.

A continuación se muestra de forma esquemática los distintos ángulos estudiados [Figura 4.1]:





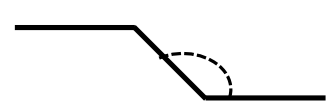
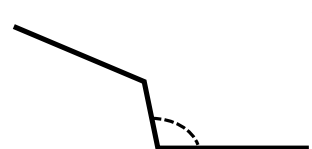
Ángulos de trabajo	
<p>180°</p> 	<p>156°</p> 
<p>136°</p> 	<p>123°</p> 
<p>115°</p> 	<p>107°</p> 

Figura 4.1. Ángulos empleados para el análisis de adaptabilidad

4.2.6. Medidas electroquímicas

Para estudiar la estabilización del E_{corr} del Acero AISI 304 en los nuevos electrolitos, además de estudiar los cambios que se producen sobre la superficie durante la medida en este medio, se realiza un ensayo de registro de E_{corr} (mV vs SCE) frente a tiempo (s) en circuito abierto durante 45 min (2700s).

Se han registrado cinco medidas por composición a tres tiempos de curado para cada una de ellas. Con esto se pretende comparar, por un lado, las diferencias entre los distintos electrolitos y por otro, la evolución de una misma composición a lo largo de una semana para comprobar la estabilidad y degradación que pudiera sufrir el electrolito con el paso del tiempo.

La monitorización del potencial de corrosión, se ha llevado a cabo mediante un potenciostato 263A y un Solartron. El montaje del ensayo empleado para ambos es el mostrado en la siguiente imagen [Figura 4.2]:

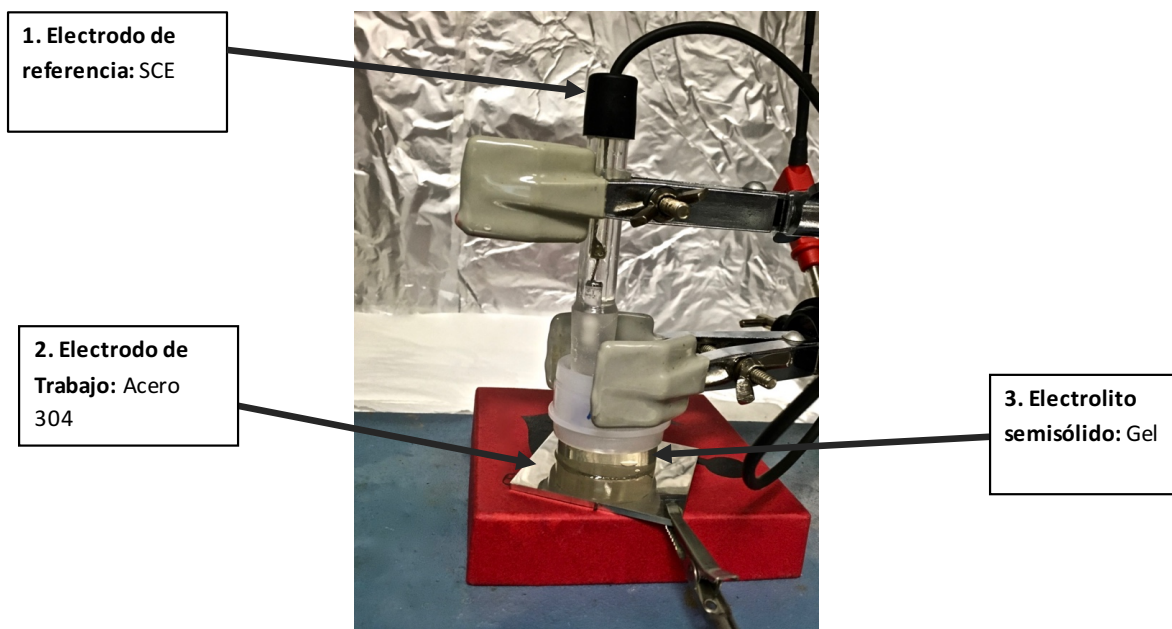


Figura 4.2. Montaje del ensayo en circuito abierto del electrolito

Se trabaja con una configuración de celda de dos electrodos: el acero 304 que será el de trabajo (2) y un electrodo de calomelanos (SCE) que será el electrodo de referencia (1); Este último se introduce en el electrolito gel (3) evitando tocar la superficie del metal, para realizar las medidas de E_{corr} .

Elena Mora Serrano. PROYECTO FIN DE CARRERA



5. Resultados y discusión

En este apartado, se muestran y comentan los resultados más relevantes a partir de los estudios expuestos en el capítulo anterior.

5.1. Control del pH

A la hora de analizar el pH de las diferentes composiciones, se debe tener en cuenta que los valores de acidez estimados para una igual concentración de agar, podrían depender de la concentración de glicerol.

El glicerol empleado en el estudio presenta un pH de 5,2 según se ha medido en el laboratorio. Como se observa en la [Figura 5.1.], manteniendo constante el porcentaje de agar al 0,5%, el pH aumenta a medida que disminuye la cantidad de glicerol manteniendo valores aproximados al del glicerol. Por otro lado, cuando el porcentaje de agar aumenta al 1% sin adición de plastificante, se observa el pH más alto de las muestras estudiadas. Este comportamiento podría deberse a que el agar provocaría un aumento del pH del electrolito y por tanto el glicerol lo disminuiría, explicando así que aquella composición con mayor porcentaje de agar presente el pH más elevado de los que se han estudiado.

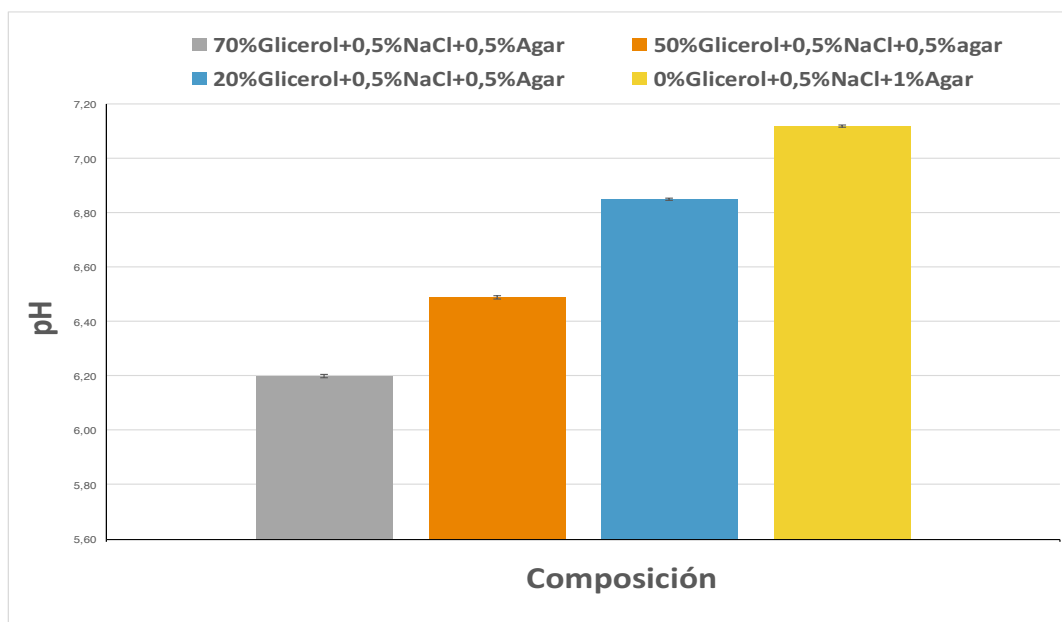


Figura 5.1. Medida del pH de cada una de las composiciones



Estudios previos observaron que la adición de agar incrementa ligeramente el pH del electrolito [9], por lo que el comportamiento observado en las muestras concuerda con los estudios realizados durante este proyecto. Como se ha explicado anteriormente, se observa que el mayor pH lo presenta la composición con mayor porcentaje de agar, así como para una cantidad constante de agar.

En base a estos resultados se puede decir que los valores de pH que presentan los electrolitos no varían bruscamente en función de su composición, manteniéndose en torno a valores cercanos a la neutralidad; lo cual resulta satisfactorio en dependencia del medio que se quiere simular sin afectar al proceso de corrosión del material a ensayar.

5.2. Control de ganancia y pérdida de masa

En la [Figura 5.2.] se ha representado el porcentaje de masa ganada en función de la composición del electrolito durante una semana. En la misma se observa que para una mayor concentración en glicerol el porcentaje de masa acumulada es visiblemente mayor que el resto de composiciones, siendo incluso el caso que para un porcentaje de 0% de glicerol, el electrolito pierde masa. Este comportamiento podría ser debido a la necesidad de un solvente por parte del agar para formar el gel y la capacidad de absorción de agua del glicerol al tratarse de un material higroscópico [23].

Para el caso en el cual la cantidad de agar es mayor y no hay glicerol en la composición, el electrolito no solo no absorbe, sino que cede agua. Este fenómeno podría deberse a una saturación de la cantidad de agua necesaria para que se forme el gel, por lo que el líquido restante se cedería al ambiente.

Cuando se estudia la evolución diaria acumulada de la masa ganada [Figura 5.3.], la composición correspondiente al 50% de glicerol, mantiene una variación constante de la ganancia de masa al igual que la composición con un 70% de glicerol observándose como la pendiente de esta última es más pronunciada indicando una mayor acumulación diaria de masa. Por otro lado en ausencia de glicerol, como se ha dicho anteriormente, el electrolito pierde masa durante la duración de las medidas.

Un fenómeno observado en el transcurso de los ensayos [Figura 5.3], es que la composición del 20% glicerol, comienza cediendo agua en las primeras 24h del control y luego progresivamente va ganando hasta pasadas 120h, momento en el que llega a su máxima absorción y comienza a perder agua de nuevo. Consecuentemente con su porcentaje de glicerol, al final del estudio, su masa ganada sigue siendo positiva, por lo que el balance final de masa de dicha composición, sigue siendo mayor al final de la semana que al comienzo de la misma.

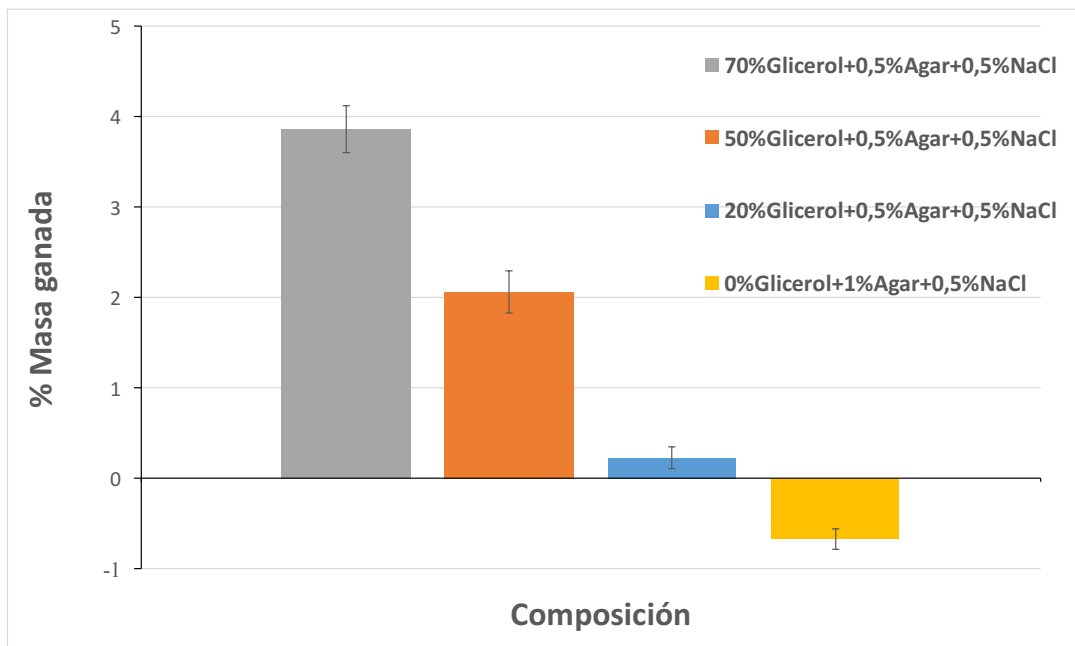


Figura 5.2. Porcentaje de masa ganada por el electrolito

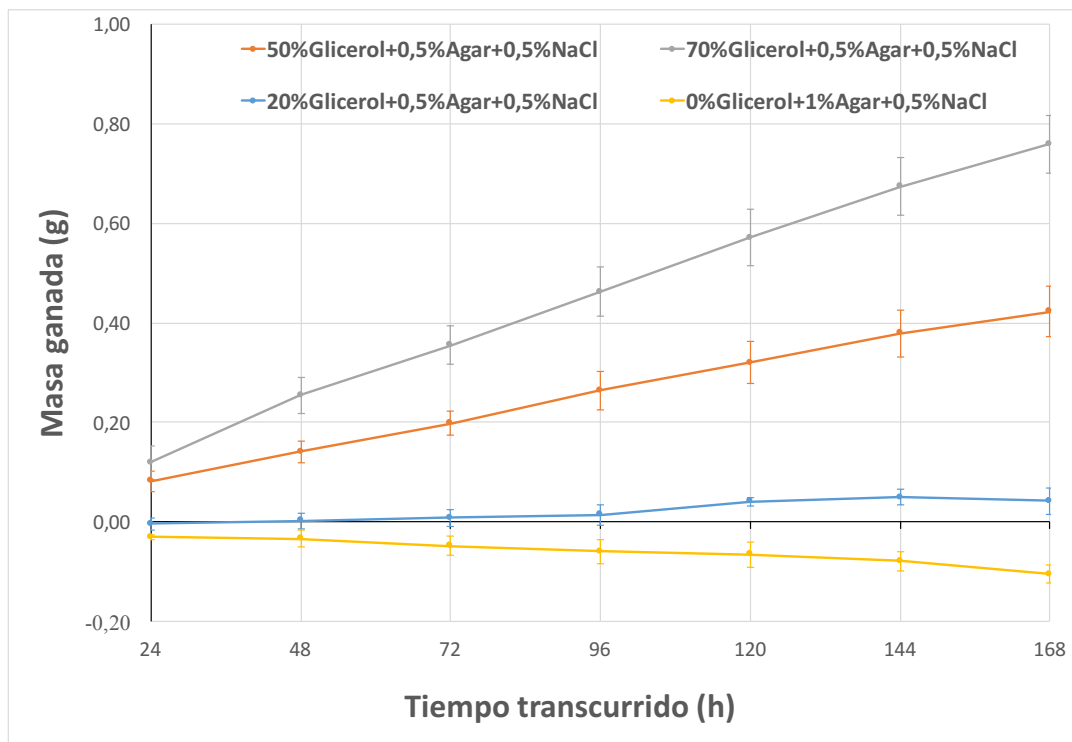


Figura 5.3. Evolución diaria acumulada de la masa ganada por el electrolito



Cabe destacar un comportamiento observado en las probetas en relación con esta cesión y absorción de agua. Pasado el tiempo de estudio, las probetas con más cantidad de glicerol, eran prácticamente inutilizables debido a la inconsistencia de las mismas producida por la gran absorción de agua; mientras que por otro lado, aquellas cuya composición carecía de glicerol, habían cedido tanta humedad que su consistencia era frágil con tendencia a quebrar por la pérdida de elasticidad.

Un aspecto importante que se ha tenido en cuenta para el análisis de los resultados de ganancia y pérdida de masa, es la propiedad hidrocoloide del agar [4], que necesita de un solvente para formar el estado de gel. De acuerdo con este comportamiento, para una menor concentración de glicerol en la composición, de más agua dispondría el agar para gelificar, y por lo tanto, absorbería una menor cantidad del agua del ambiente.

Por otro lado, se ha observado que el glicerol actúa como compuesto higroscópico [23], tiene la capacidad de absorber la humedad presente en el medio. Podría suponerse a partir de estas dos propiedades, que una falta de solvente, en este caso el agua destilada, provocará una mayor absorción de humedad y por tanto, esta agua será expulsada por el gel a lo largo de la duración del ensayo, por lo que para el caso de una composición con un mayor porcentaje en glicerol, la cantidad de agua acumulada en la superficie del gel sería mayor.

Teniendo en cuenta los resultados observados, a la hora de descartar composiciones que nos aseguraran una durabilidad del electrolito, descartaríamos en primer lugar la composición del 20% del glicerol por su comportamiento inconstante en cuanto a absorción de agua observado durante el estudio.

Excepto para casos de usos inmediatos tras el curado, las composiciones del 0% y 70% de glicerol no serían idóneas para su utilización, debido a su comportamiento en términos de pérdida y ganancia de agua respectivamente, así como, lo comentado anteriormente con respecto a la consistencia de ambos electrolitos al finalizar el estudio semanal.

Así, fijándose en los resultados como en el aspecto final del electrolito al final de cada estudio, la composición idónea a utilizar en términos de conservación y consistencia final, es la que presenta un 50% de glicerol en su composición.

5.3. Estudio de la Composición del acero

La composición resultante del acero empleado para los ensayos obtenida mediante FRX, es la que queda reflejada en la [Tabla 4.3.]:

Esta composición corresponde a un acero inoxidable 304, austenítico, como se puede deducir en base a sus concentraciones de cromo y níquel.



5.4. Adaptación del material a superficies irregulares o complejas

La principal ventaja que presentan los electrolitos semi-sólidos es la versatilidad frente a los ensayos convencionales. Emplear un gel, permite realizar ensayos in-situ y en todo tipo de superficies, incluso con pliegues, ángulos e irregularidades, en contra de lo que permiten los ensayos en celda plana. Por este motivo, es muy importante diseñar un electrolito que se adapte adecuadamente a diferentes irregularidades, y sobre todo que no sufra roturas ni degradaciones durante el proceso de medición.

A la hora de estudiar la adaptabilidad del EP a superficies irregulares para realizar medidas electroquímicas, se ha de tener en cuenta cómo afectaría la adición de glicerol en la plasticidad del gel.

Se espera que a mayor cantidad de glicerol, el electrolito sea más plástico, sin embargo, según estudios previos [24], a medida que aumenta la cantidad del mismo, aumenta también la lubricación del sistema. En consonancia con el comportamiento que aporta el plastificante, a la hora de evaluar la mojabilidad se debe tener en cuenta una de las propiedades más interesantes del agar como es la sinéresis: propiedad que tiene el gel formado de producir líquido a modo de sudor [17]. Esto, será de ayuda a la hora de que el electrolito moje a la superficie de estudio y se favorezca el contacto entre electrolito y metal [9].

Se puede ver de manera resumida la adaptabilidad de las diferentes composiciones a los ángulos estudiados en la [Tabla5.1]:

Tabla 5.1. Tabla resumen de la adaptabilidad de las diferentes composiciones a cada uno de los ángulos estudiados

	180°		156°		136°		123°		115°		107°	
	Se adapta	Se rompe	Se adapta	Se rompe	Se adapta	Se rompe	Se adapta	Se rompe	Se adapta	Se rompe	Se adapta	Se rompe
0%glicerol+1%agar+0,5%NaCl	SI	NO	SI	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
20%glicerol+0,5%agar+0,5%NaCl	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	SI	NO	SI
50%glicerol+0,5%agar+0,5%NaCl	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO
70%glicerol+0,5%agar+0,5%NaCl	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	NO	SI	SI	SI	SI

Para el caso de un ángulo de 180°, ninguna de las composiciones presenta ningún tipo de problema a la hora de adaptarse y no se observa rotura del gel. Lo mismo ocurriría para el caso del ángulo de 156° para el cual ninguno de los electrolitos estudiados presenta ningún problema de rotura o adaptabilidad.

Para un ángulo de 136° y 2mm de desnivel, no rompe ninguna probeta, pero el gel presenta ciertos problemas de adaptación, así, las composiciones con un 20%, 50% y 70% de glicerol respectivamente, se adaptan correctamente al pliegue cubriéndolo en su totalidad. Sin embargo, para la composición con un 0% de glicerol, acorde con lo esperado, el electrolito se mantiene rígido y no llega a cubrir la totalidad de la superficie del pliegue debido a la ausencia de glicerol que es el elemento que aporta la elasticidad al electrolito, tal y como se observa en la [Figura 5.4]:

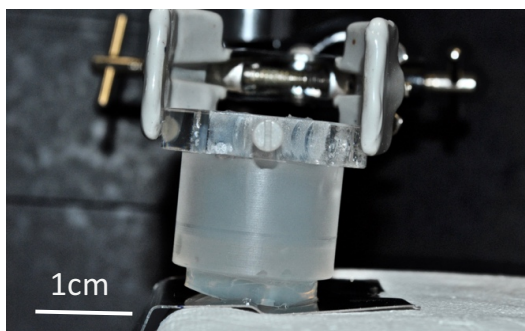


Figura 5.4. Composición 0%glicerol+1%agar+0,5%NaCl a 136°

Cuando se examina el caso para un ángulo de 123° únicamente la composición del 0% glicerol no consigue adaptarse debido a su rigidez, como puede observarse en la [Figura 5.5]:



Figura 5.5. Composición 0%glicerol+1%agar+0,5%NaCl a 123°

Para el caso del ángulo de 115° , el electrolito con la composición del 0% glicerol no es capaz de adaptarse al acero doblado [Figura 5.6]. Para el caso de la composición a la que se añade un 20% de glicerol, el electrolito se adapta a la superficie, pero es necesaria cierta presión para que esto ocurra, lo que provoca la rotura del gel cuando se sigue manteniendo la presión sobre la superficie irregular.

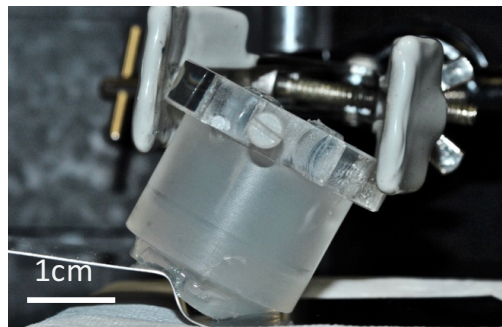


Figura 5.6. Composición 0%glicero+1%agar+0,5%NaCl a 115°

Por otro lado, las dos composiciones con un mayor contenido en glicerol, 50% y 70% respectivamente, son capaces de adaptarse a la perfección al ángulo, observando como la del 70% moja con más facilidad a la superficie, comportamiento que podría corresponder al mencionado aumento de la lubricación con la concentración de glicerol [24]. Sin embargo, se ha observado que al cabo de un tiempo de presión, esta composición tiende a romperse con facilidad lo que no la hace especialmente recomendable para soportar ensayos en superficies con ángulos muy pronunciados.

Cuando se tiene un ángulo de 107° con un desnivel de 13mm, se analiza en primer lugar el caso del electrolito que no contiene glicerol, la rigidez del gel impide que entre en contacto con la totalidad de la superficie del metal confirmando como esta composición no sería válida puesto que lo que se busca es una versatilidad en el material que este caso no presenta. Lo mismo ocurre para el caso de la composición del 20% de glicerol que presenta este mismo comportamiento debido a una insuficiente elasticidad provocado por un bajo contenido en glicerol, por lo tanto, en términos de versatilidad en ángulos muy pronunciados.

Por último, se observa como las composiciones que presentan un 50% y un 70% de glicerol abarcan la totalidad de la chapa por lo que ambas composiciones podrían emplearse en cuanto a sus propiedades de adaptación a superficies irregulares. Sin embargo, el electrolito con un 70% de glicerol presenta una vez retirada la fuerza, un comportamiento muy frágil, llegando incluso a romperse como puede verse en la [Figura 5.7]:

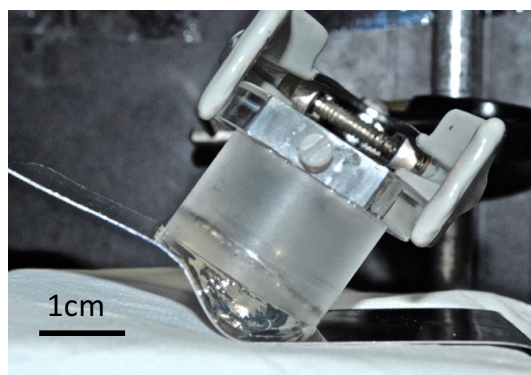


Figura 5.7. Composición 70%glicero+0,5%agar+0,5%NaCl a 107°

Como conclusión a este estudio, se ha observado que para ángulos muy pronunciados y grandes desniveles en la superficie, aquellas composiciones con bajo contenido en glicerol no serían aptas por su dificultad de adaptación.

Para aquellas composiciones con un alto contenido de glicerol, si bien es cierto que su adaptabilidad no da problemas, se ha observado que sería conveniente no excederse con el contenido en glicerol ya que provocan que el electrolito sea frágil e inestable.

5.5. Medidas electroquímicas

En primer lugar, se analiza el comportamiento de cada una de las composiciones durante la monitorización de los E_{corr} tras una hora de curado tal y como se muestra en la [Figura 5.8].

Para los casos en los que el porcentaje de agar es el mismo, la cantidad de glicerol produce un ligero aumento en el potencial de corrosión lo que podría relacionarse con la disminución del pH que se ha observado anteriormente a medida que aumenta la concentración de glicerol. Por otro lado se observa como para una mayor concentración de agar y sin presencia de glicerol, E_{corr} es más negativo que el del resto de composiciones.

Comparando estos resultados con los obtenidos en celda plana, puede observarse como la velocidad de estabilización de cada una de las composiciones para el caso de un electrolito polimérico [Figura 5.8] es mucho mayor que para el caso de un electrolito líquido, como se ve en la [Figura 5.9.]

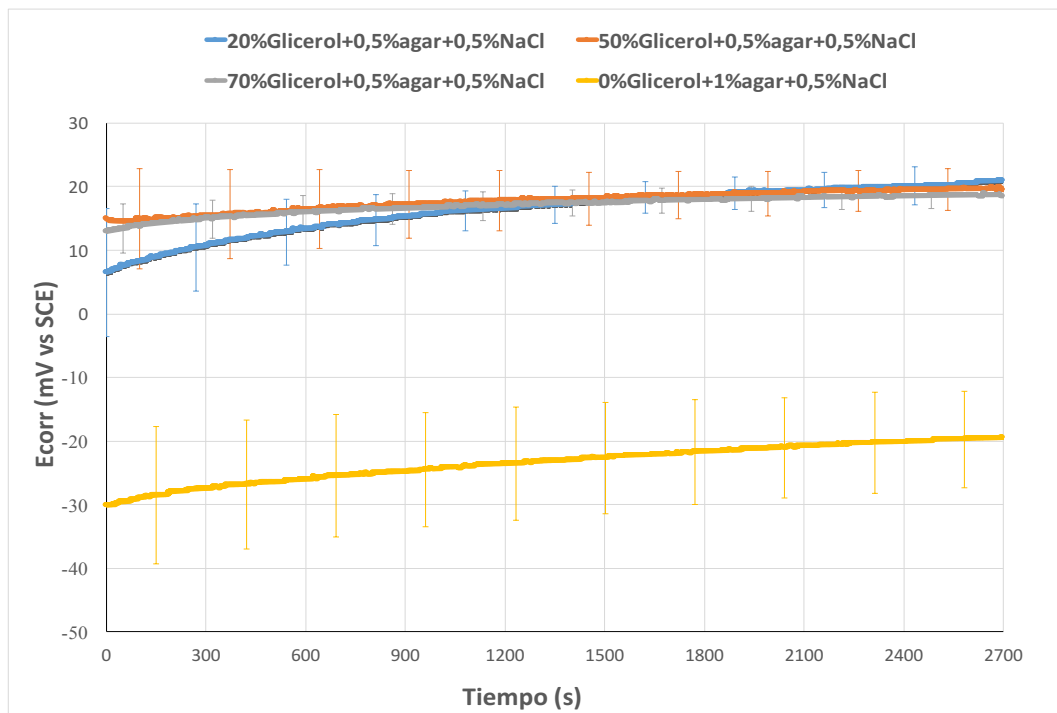


Figura 5.8. Monitorización del potencial de corrosión tras 1h de curado

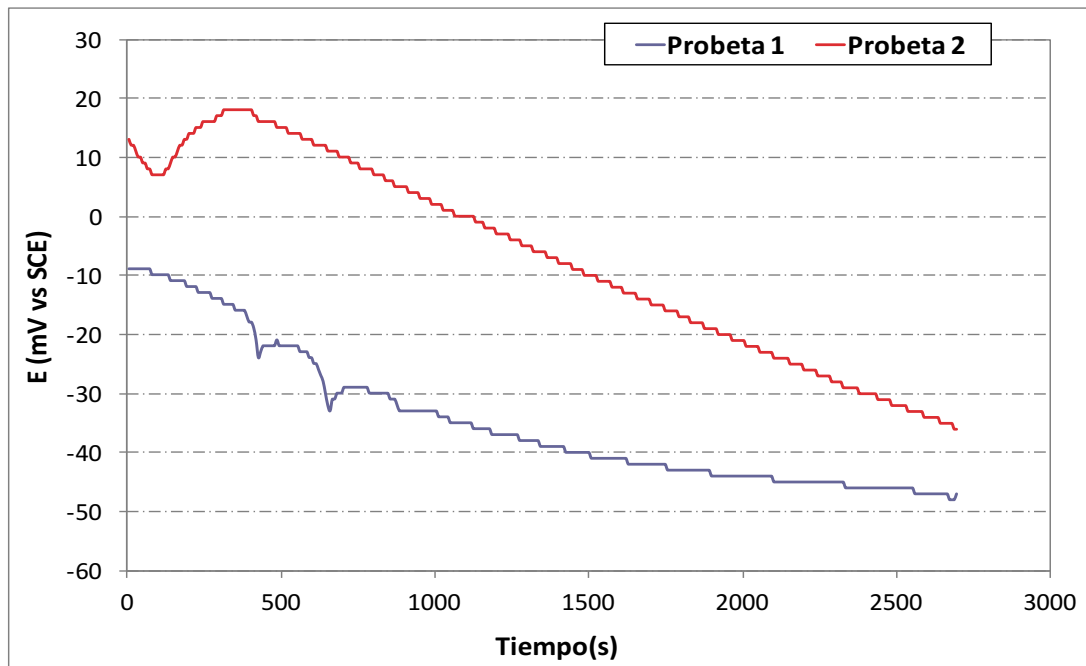


Figura 5.9. Monitorización del potencial empleando un electrolito líquido con 0,5%NaCl, mediante celda plana

Tras 24 horas de curado, se compara el comportamiento de E_{corr} con los resultados obtenidos para 1h de curado. Como puede verse en la [Figura 5.10], para el caso de la composición con mayor concentración de agar y ausencia de glicerol, su E_{corr} se mantiene con respecto al caso anterior [Figura 5.9].

Para el caso del electrolito con una concentración de glicerol del 20%, se observa una desviación en las medidas no demasiado significativa con respecto a 1h de curado. Lo mismo ocurriría en lo que respecta a las composiciones con un 70% y un 50% de glicerol, si bien su E_{corr} disminuye con respecto al caso anterior [Figura 5.9], la diferencia de E_{corr} no es significativa.

Podría decirse en base a este comportamiento, que el electrolito gel presenta una buena estabilidad con respecto al curado, siendo posible obtener resultados que no presentan una gran desviación entre 24h y 1h de curado, lo que en términos prácticos permitiría flexibilidad en el empleo del gel para ensayos electroquímicos entre estos dos tiempos de curado estudiados.

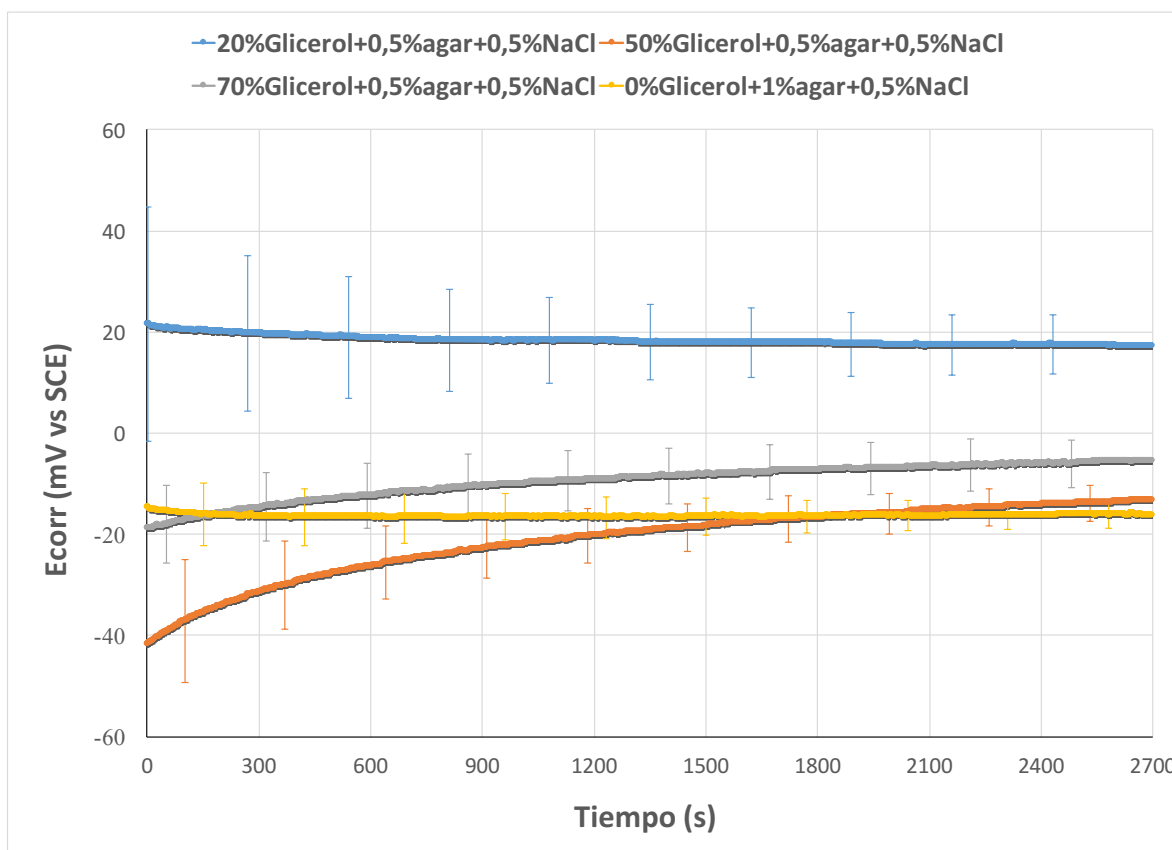


Figura 5.10. Monitorización del potencial de corrosión tras 24h de curado

Por último, tras 168h [Figura 5.11], se observa que los valores de E_{corr} a los que se estabilizan las diferentes composiciones no presentan mucha variación con respecto a las medidas tomadas a las 24h de curado.

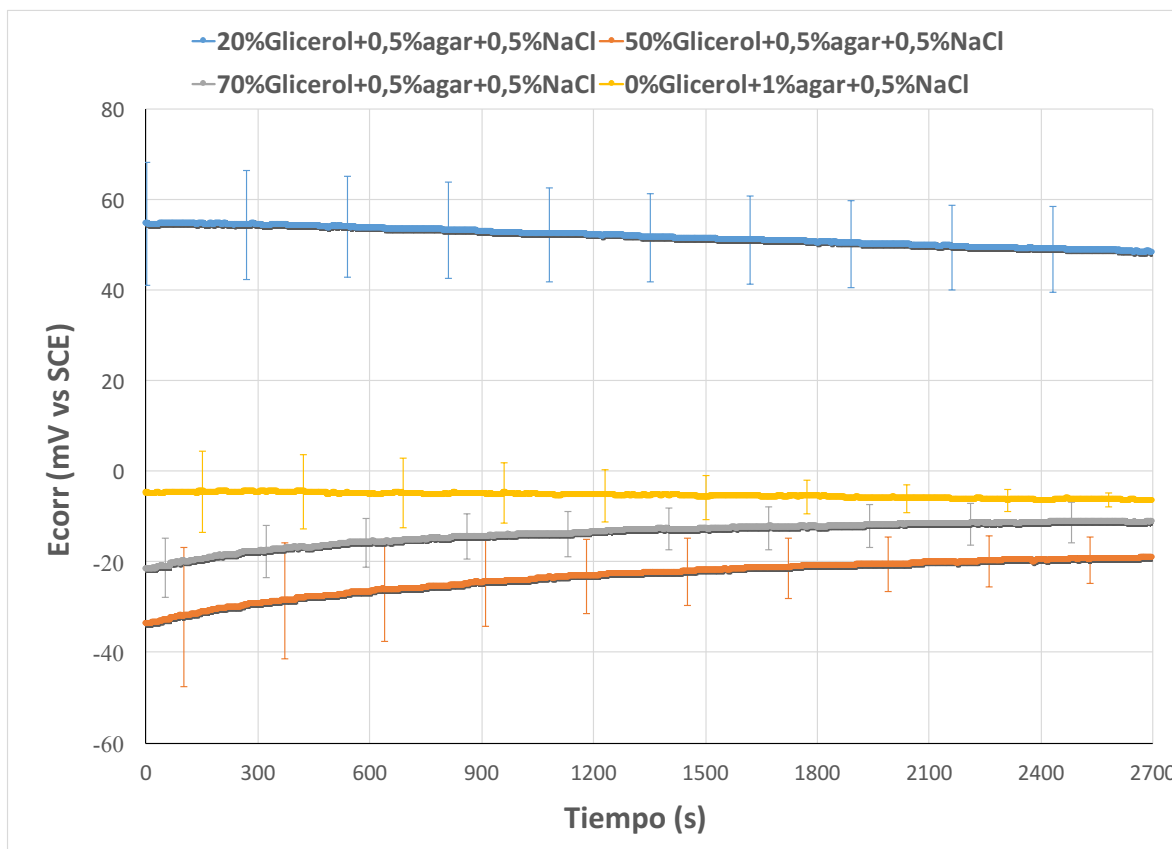


Figura 5.11. Monitorización del potencial de corrosión tras 168h de curado

Con respecto a los resultados obtenidos para los diferentes tiempos de curado de los electrolitos, podría decirse que a la hora de diseñarse un ensayo electroquímico debería tenerse en cuenta que para 168h de curado, los valores del E_{corr} no ofrecen mucha variación con respecto a un curado del electrolito de 24h.

Una vez optimizado el tiempo de curado que debería tener el electrolito en base a los resultados, se va a razonar cuál o cuáles de las composiciones sería la idónea en base a su comportamiento para estabilizar el E_{corr} .

En la [Figura 5.12] puede verse un resumen de los potenciales de corrosión una vez estabilizados para cada una de las composiciones y sus diferentes tiempos de curado. Se van a exponer los comentarios con respecto a los potenciales de cada una de las composiciones:

- Para una concentración de 0,5% de agar y 20% de glicerol, se observa como los potenciales se mantienen positivos para todos los tiempos de curado, observando un considerado aumento cuando el electrolito ha sido curado durante 168h.
- Las composiciones de 50% y 70% de glicerol y un 0,5% de agar, presentan un potencial de corrosión positivo tras 1h de curado, que disminuye ligeramente para 24 y 168h de curado, siendo el electrolito con una concentración de 50% en glicerol el que presenta unos valores más negativos.
- En cuanto a la composición que presenta una mayor cantidad de agar y no tiene glicerol, se puede observar en la [Figura 4.10], como el potencial de corrosión se mantiene negativo para todos los tiempos de curado.

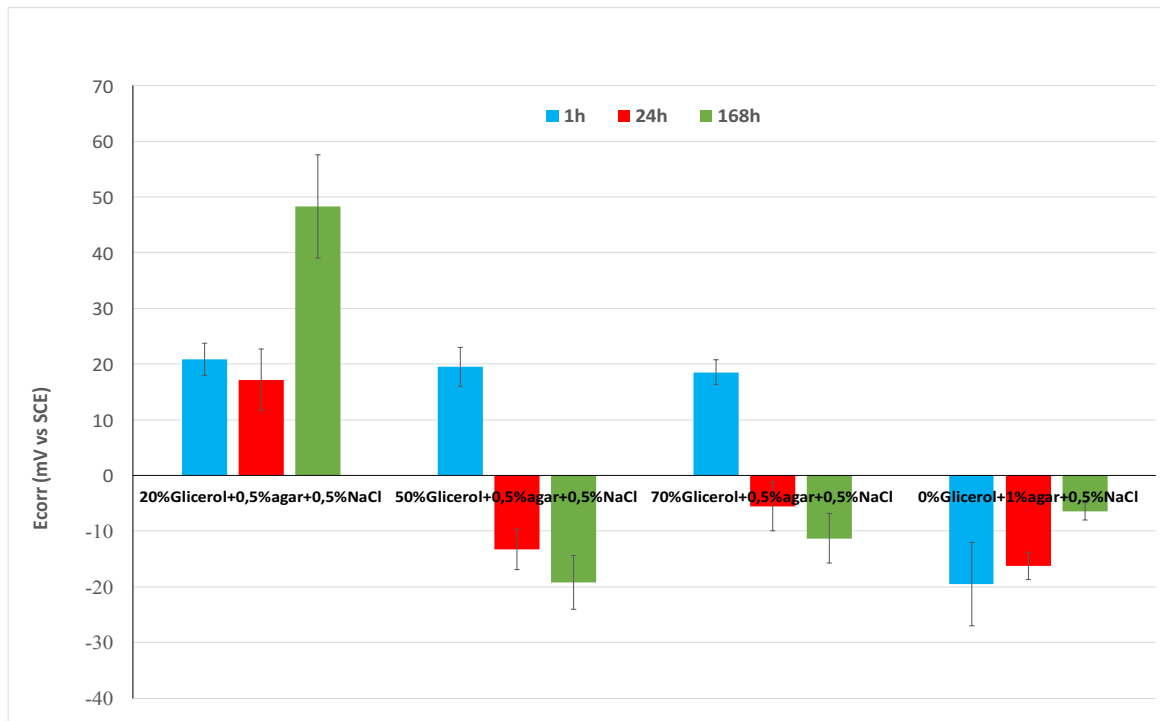


Figura 5.12. Resumen de los potenciales de corrosión para las composiciones de electrolito estudiado



Estudios previos han estudiado, que el empleo de electrolitos sólidos presenta un comportamiento similar o incluso mejor que el de los electrolitos líquidos convencionales [10] [9] [2]. Para el caso estudiado en este proyecto, se ha podido observar como la velocidad de estabilización para el caso del electrolito gel es mucho mayor que para el caso de un electrolito líquido.

En base a los resultados obtenidos, el tiempo de curado ideal del electrolito para su uso en ensayos electroquímicos debería de ser de entre 1h y 24h ya que los valores de los E_{corr} no presentan una gran desviación en sus medidas. Con respecto al ensayo tras 168h que tampoco se desvía demasiado, se debe tener en cuenta la degradación que sufren los geles, siendo difícil su manipulación debido a su fragilidad o extrema rigidez para los casos de mayor concentración en glicerol o de ausencia del mismo.

Con respecto a la composición con un 70% de glicerol, se ha observado sin embargo, que tras una hora de curado y a pesar de que sus resultados son estables, en la mayoría de las ocasiones el gel no había curado del todo, y tras 168h de curado, el gel presentaba una gran cantidad de agua acumulada en su superficie lo que hace que el electrolito sea muy frágil para su manipulación en los ensayos. Por esto, se elegiría la composición con un 50% de glicerol ya que no solo presenta resultados muy parecidos a la del 70%, sino que además su curado tras 1h era completo, y su manipulación tras 168h de curado era mucho más sencilla que en el caso de una mayor concentración de glicerol.

Elena Mora Serrano. PROYECTO FIN DE CARRERA





6. Conclusiones

Tras la discusión de los resultados obtenidos en el apartado anterior, se exponen las siguientes conclusiones:

- **Control de pH:** Las variaciones en composición no producen variaciones significativas en el valor del pH del electrolito gel, que tiende a aumentar su valor a medida que aumenta la concentración de plastificante (glicerol).
- **Control de ganancia y pérdida de masa:** Para un aumento de la concentración de agar en ausencia de glicerol, el electrolito pierde masa según aumenta el tiempo de conservación. Para una misma cantidad de agar, a medida que disminuye el porcentaje en glicerol, disminuye el porcentaje de masa ganada.
- **Adaptación del material a superficies irregulares o complejas:** Para un porcentaje pequeño o nulo de glicerol, el electrolito presenta un comportamiento poco elástico frente a ángulos muy pronunciados. En el caso contrario, el electrolito se adapta mejor a la superficie a medida que aumenta la concentración de plastificante, sin embargo, el gel presentaba mayor tendencia a la rotura para porcentajes muy elevados de glicerol.
- **Medidas electroquímicas:** Se ha observado que la velocidad de estabilización del E_{corr} medido mediante el electrolito semi-sólido es mayor que para el caso en el que se emplea un electrolito líquido en celda plana. En base a los resultados se podría determinar que el tiempo óptimo de curado para medidas electroquímicas debe ser de entre 1h y 24h.

En base a los discusión de los resultados y a estas conclusiones, se puede determinar que la composición más óptima de las estudiadas para su uso como electrolito semi-sólido, sería la que contiene 50%Glicerol+0,5%Agar+0,5%NaCl.

Según se ha ido viendo en los estudios realizados, la composición elegida presenta un valor de pH adecuado. En términos de ganancia y pérdida de agua, de todas las estudiadas, la composición del 50% en glicerol presentaba el comportamiento más constante en ganancia de agua durante la duración del ensayo, y muestra una menor degradación a lo largo del tiempo de curado. En cuanto a la adaptación en superficies irregulares, se consigue la adaptación total del electrolito. Por último, para el estudio del E_{corr} , esta composición ha sido la que mejor repetitividad de ensayo mostró, junto con el aspecto expuesto en la conservación; a la hora de realizar los ensayos tras 168h de curado del gel, la manipulación de la probeta ha sido más sencilla que la del resto de las composiciones a la vez que se mantenía la repetitividad de los ensayos.

Elena Mora Serrano. PROYECTO FIN DE CARRERA





7. Líneas de trabajo futuro

Después de seleccionar la composición más óptima para su uso como electrolito semisólido mediante diferentes técnicas de caracterización, se proponen las siguientes líneas de investigación:

- Estudio del comportamiento del electrolito polimérico empleando otros medios corrosivos como por ejemplo soluciones salinas con oxígeno disuelto o disoluciones más ácidas [1] para los ensayos electroquímicos.
- Ampliar el estudio de la sinéresis experimentadas por los geles electrolíticos siguiendo una variación de la geometría del mismo con la ganancia y pérdida de masa.
- Realizar análisis de textura para caracterizar mejor la resistencia mecánica de geles.
- Determinar la conductividad de los geles y comparar con electrolitos acuosos de similares concentraciones.
- Estudiar el comportamiento a corrosión de materiales metálicos con superficies irregulares o complejas.

Elena Mora Serrano. PROYECTO FIN DE CARRERA





8. Referencias

- [1] E. Otero Huerta, *Corrosión y degradación de materiales*, Segunda ed, 2012.
- [2] E. Cano, A. Crespo, D. Lafuente, and B. Ramirez Barat, "A novel gel polymer electrolyte cell for in-situ application of corrosion electrochemical techniques," *Electrochem. commun.*, vol. 41, pp. 16–19, 2014.
- [3] E. Raphael, C. O. Avellaneda, B. Manzolli, and A. Pawlicka, "Agar-based films for application as polymer electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 4, pp. 1455–1459, 2010.
- [4] J. C. H. Koh, Z. A. Ahmad, and A. A. Mohamad, "Bacto agar-based gel polymer electrolyte," *Ionics (Kiel)*, vol. 18, no. 4, pp. 359–364, 2012.
- [5] S. F. Panizo, "Comportamiento frente a la corrosión de un nuevo acero inoxidable con bajo contenido en níquel en soluciones alcalinas basadas en hidróxido de calcio," 2013.
- [6] I. Luis, E. Chávez, C. Adolfo, and H. Carreón, "TESIS : Medición de la velocidad de corrosión mediante la técnica de ruido electroquímico en aceros inoxidables 304 y 316L," 2007.
- [7] A. B. P. Overview, "Flat Cell For the Electrochemical Study of Corrosion and Coatings / Films," vol. 001, no. Apr 2014, pp. 1–14, 2014.
- [8] C. F. C. Merino and E. Otero, "La celda Avesta : un método para evitar problemas de corrosión por resquicios en los ensayos electroquímicos de corrosión por picaduras," vol. 32, no. 3, 1996.
- [9] B. Ramirez Barat and E. Cano, "The use of agar gelled electrolyte for in situ electrochemical measurements on metallic cultural heritage," *Electrochim. Acta*, vol. 182, pp. 751–762, 2015.
- [10] A. C. Nwanya, C. I. Amaechi, A. E. Udounwa, R. U. Osuji, M. Maaza, and F. I. Ezema, "Complex impedance and conductivity of agar-based ion-conducting polymer electrolytes," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 119, no. 1, pp. 387–396, 2015.
- [11] G. O. MacHado, H. C. A. Ferreira, and A. Pawlicka, "Influence of plasticizer contents on the properties of HEC-based solid polymeric electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 19, pp. 3827–3831, 2005.
- [12] L. An, T. S. Zhao, and L. Zeng, "Agar chemical hydrogel electrode binder for fuel-electrolyte-fed fuel cells," *Appl. Energy*, vol. 109, pp. 67–71, 2013.



- [13] J. H. Sung, S. J. Kim, and K. H. Lee, "Preparation of compact polyaniline films: Electrochemical synthesis using agar gel template and charge-storage applications," *J. Power Sources*, vol. 126, no. 1–2, pp. 258–267, 2004.
- [14] B. Giménez, A. López de Lacey, E. Pérez-Santín, M. E. López-Caballero, and P. Montero, "Release of active compounds from agar and agar-gelatin films with green tea extract," *Food Hydrocoll.*, vol. 30, no. 1, pp. 264–271, 2013.
- [15] X. Zhang, X. Liu, K. Xia, and J. Luan, "Preparation of oxidized agar and characterization of its properties," *Carbohydr. Polym.*, vol. 112, pp. 583–586, 2014.
- [16] M. A. C. Guzmán and M. A. C. Lorduy, "Evaluación tecno-económica del proceso de producción de agar a partir de algas rojas del género *Gracilaria* sp. a escala piloto," Universidad de San Buenventura cartagena, 2014.
- [17] S. Boral, A. Saxena, and H. B. Bohidar, "Syneresis in agar hydrogels," vol. 46, pp. 232–236, 2010.
- [18] Yoshihito Osada, Kanji Kajiwara, Takao Fushimi, Okihiko Irasa, Yoshitsugu Hirokawa, Tsutomu Matsunaga, Tadao Shimomura, Lin Wang and Hatsuo Ishida "Gel compound data index," in *Gels Handbook*, .pp. 77-79, 2001.
- [19] H. Tian, G. Xu, B. Yang, and G. Guo, "Microstructure and mechanical properties of soy protein/agar blend films: Effect of composition and processing methods," *J. Food Eng.*, vol. 107, no. 1, pp. 21–26, 2011.
- [20] T. Divoux, B. Mao, and P. Snabre, "Syneresis and delayed detachment in agar plates," *Soft Matter*, vol. 11, pp. 3677–3685, 2015.
- [21] A. Pawlicka, R. I. Mattos, J. F. Lima, C. E. Tambelli, C. J. Magon, and J. P. Donoso, "Magnetic resonance and conductivity study of a gelatin-based polymer gel electrolyte," *Electrochim. Acta*, vol. 57, no. 1, pp. 187–191, 2011.
- [22] S. H. Uji and S. A. Koha, "Adsorption and Separation," in *Gels Hand book*, vol. 2, pp. 80-142, 2001.
- [23] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo., "Fichas internacionales de Seguridad Química," pp. 2–3, 2016.
- [24] I. Fernandez Farres and I. T. Norton, "The influence of co-solutes on tribology of agar fluid gels," *Food Hydrocoll.*, vol. 45, pp. 186–195, 2015.



Elena Mora Serrano. PROYECTO FIN DE CARRERA